

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-001596
(43)Date of publication of application : 06.01.1999

(51)Int. Cl.

C08L 33/04
C08L 25/04

(21)Application number : 09-228249
(22)Date of filing : 25.08.1997

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD
(72)Inventor : OKAMOTO YOSHIO
YOKOYAMA MORIYUKI
AINE HIROSHI

(30)Priority

Priority number : 08238780 Priority date : 10.09.1996 Priority country : JP
09 95645 14.04.1997 JP

(54) RESIN COMPOSITION FOR WHITE MARKING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin composition for white markings capable of placing bright white markings on the surfaces of molded products by irradiation with laser beams.

SOLUTION: This resin composition for white markings is capable of placing the white markings on the surfaces of molded products by irradiation with laser beams and contains an acrylic resin A, a styrene-based resin B and a black dye or pigment C. Polymethyl methacrylate can be used as the resin A and a rubber-modified styrene-based resin such as an ABS resin can be used as the resin B. Carbon black, etc., can be used as the black dye or pigment C. The ratio of the resin A to the resin B is about (1/99) to (99/1) of the former/latter (weight ratio) and the ratio of the black dye or pigment C is about 0.01-3 pts.wt. based on 100 pts.wt. total amount of the resins A and B. A white dye or pigment D such as titanium oxide in an amount of about 0.01-10 pts.wt. based on 100 pts.wt. total amount of the resins A and B may be contained therein.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-1596

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月6日

(51) Int.Cl.⁸

C 0 8 L 33/04
25/04

識別記号

F I

C 0 8 L 33/04
25/04

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-228249

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月25日

(31) 優先権主張番号 特願平8-238780

(32) 優先日 平8(1996) 9月10日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平9-95645

(32) 優先日 平9(1997) 4月14日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社
大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 岡本 芳生

愛媛県東予市今在家366-2

(72) 発明者 横山 盛之

兵庫県赤穂郡上郡町苔縄576

(72) 発明者 相根 弘

大阪府堺市浅香山町3-3-23

(74) 代理人 弁理士 飯田 充生

(54) 【発明の名称】 白色マーキング用樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 レーザー光線の照射により鮮明な白色マーキングを施すことのできる白色マーキング用樹脂組成物を得る。

【解決手段】 レーザー光線の照射により白色マーキングが可能な白色マーキング用樹脂組成物は、アクリル系樹脂A、スチレン系樹脂Bおよび黒色顔料Cを含む。樹脂Aとしてポリメタクリル酸メチル、樹脂BとしてABS樹脂などのゴム変性スチレン系樹脂、黒色顔料Cとしてカーボンブラックなどを使用できる。樹脂Aと樹脂Bとの割合は、前者/後者(重量比)=1/99~99/1程度であり、黒色顔料Cの割合は、樹脂Aと樹脂Bの総量100重量部に対して0.01~3重量部程度である。前記樹脂組成物は、酸化チタンなどの白色顔料Dを、前記樹脂Aと樹脂Bの総量100重量部に対して0.01~10重量部程度含んでもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アクリル系樹脂 A、スチレン系樹脂 B および黒色染顔料 C を含み、レーザー光線の照射により白色マーキングが可能な白色マーキング用樹脂組成物。

【請求項 2】 樹脂 A と樹脂 B との割合が、前者／後者（重量比）＝ $1/99 \sim 99/1$ であり、黒色染顔料 C の割合が、樹脂 A と樹脂 B の総量 100 重量部に対して 0.01～3 重量部である請求項 1 記載の白色マーキング用樹脂組成物。

【請求項 3】 樹脂 A と樹脂 B を構成する単量体のうち、アクリル系単量体の占める割合が総計 20～80 重量％である請求項 1 記載の白色マーキング用樹脂組成物。

【請求項 4】 さらに、白色染顔料 D を含む請求項 1 記載の白色マーキング用樹脂組成物。

【請求項 5】 白色染顔料 D の割合が、樹脂 A と樹脂 B の総量 100 重量部に対して 0.01～10 重量部である請求項 4 記載の白色マーキング用樹脂組成物。

【請求項 6】 樹脂 A がポリメタクリル酸メチルである請求項 1 記載の白色マーキング用樹脂組成物。

【請求項 7】 樹脂 A の数平均分子量が 50000～150000 である請求項 1 記載の白色マーキング用樹脂組成物。

【請求項 8】 樹脂 B がゴム変性スチレン系樹脂である請求項 1 記載の白色マーキング用樹脂組成物。

【請求項 9】 樹脂 B が、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、またはアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体とアクリロニトリル-スチレン共重合体との混合物である請求項 1 記載の白色マーキング用樹脂組成物。

【請求項 10】 樹脂 B 全体におけるアクリロニトリル単量体単位とスチレン単量体単位との構成比率が、前者／後者（重量比）＝ $15/85 \sim 28/72$ である請求項 9 記載の白色マーキング用樹脂組成物。

【請求項 11】 (a) 樹脂 B を構成する重合体が均一系樹脂の場合においては前記重合体の数平均分子量、

(b) 樹脂 B を構成する重合体が連続相と分散相とで構成される不均一系樹脂の場合においては前記連続相を構成するマトリックス成分の数平均分子量が、30000～100000 である請求項 1 記載の白色マーキング用樹脂組成物。

【請求項 12】 黒色染顔料 C がカーボンブラックである請求項 1 記載の白色マーキング用樹脂組成物。

【請求項 13】 カーボンブラックの平均粒径が 10～90 nm である請求項 1 2 記載の白色マーキング用樹脂組成物。

【請求項 14】 白色染顔料 D が酸化チタンである請求項 4 記載の白色マーキング用樹脂組成物。

【請求項 15】 アクリル系樹脂 A、ゴム変性スチレン系樹脂 B1、黒色染顔料 C 及び白色染顔料 D を含み、レー

ザー光線の照射により白色マーキングが可能な樹脂組成物であって、黒色染顔料 C および白色染顔料 D の量が、樹脂 A および樹脂 B1 の総量 100 重量部に対して、それぞれ 0.02～2 重量部および 0.05～5 重量部である白色マーキング用樹脂組成物。

【請求項 16】 アクリル系樹脂 A がメタクリル酸メチルを構成単量体として含むポリマー A1 であり、樹脂 A1 と樹脂 B1 との比が、前者／後者（重量比）＝ $10/90 \sim 90/10$ 、黒色染顔料 C と白色染顔料 D との総量が、樹脂 A 及び樹脂 B1 の総量 100 重量部に対して 0.1～5 重量部である請求項 15 記載の白色マーキング用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、レーザー光線の照射により白色マーキングを形成できる白色マーキング用樹脂組成物、特に、優れた白色マーキング性を有するとともに、リサイクルが可能であり、成形加工性および耐衝撃性に優れ、かつ安価な白色マーキング用樹脂組成物に関する。より詳細には、例えば 1064 nm の波長を有するレーザー光線を照射することにより、表面に認識可能な白い文字または図柄をマーキング可能な成形品

（例えば、キーボードのキーキャップ、自動車のボタン部品など）を得る上で有用な白色マーキング用樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 樹脂を成形加工した後、その成形品の表面に文字や、意匠、図形等の図柄を印刷することは、広く一般的に行われており、前記印刷の方法として種々の方法が知られている。例えば、タンボ印刷、含浸印刷等の塗料を使用するものから、最近ではレーザー光線の照射による印刷（以下、レーザーマーキングと称す）まで様々な手法がある。前者の塗料を使用する方法は最も一般的であるが、加工費が高く、溶剤による環境汚染が懸念され、またリサイクルも困難であるという短所を有する。これに対し、レーザーマーキングは、塗料を使用する方法に比べ、工程が簡素なため安価で効率が良く、印刷部の耐久性に優れるなどの利点を有するため、極めて工業的価値が高い。このため、近年、レーザーマーキングに関し種々の技術が提案されつつある。例えば、特開昭 56-45926 号公報には、レーザー照射により変色可能な充填剤を配合した樹脂で成形した樹脂成形品の表面にマーキングする技術が開示されている。

【0003】 レーザーマーキングにより文字や図柄を印刷する成形品の一例としてパソコンなどのキーボードが挙げられる。従来、キーボードのキー表面への印刷法として、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体（ABS 樹脂）へのタンボ印刷やポリブチレンテレフタレート（PBT 樹脂）への含浸印刷が主流であったが、近年ではリサイクル等の環境問題やコストを考慮し

て、ABS樹脂にNd:YAGレーザーなどのレーザー光線を照射することによりマーキングする方法が主流になりつつある。通常、成形品の色が明度の高いライトグレーやクリーム系の場合は、黒又は暗色のマーキングを行うことができるが、成形品の色が黒又は暗色系である場合は、黒色のマーキングを行っても認識しにくい。そのため、後者では、白又は白に近い文字等の図柄（以下、白色マーキングと称す）を形成する必要がある。しかし、ABS樹脂にレーザー光線を照射しても、通常、白色マーキングを施すことはできない。

【0004】特公平2-47314号公報には、アクリル樹脂などの熱可塑性樹脂の表面にレーザー光線を照射して該照射部を発泡隆起させ、該発泡隆起された部分により白色のマーキング部を形成する樹脂のマーキング法が開示されている。また、樹脂の表面に白色マーキングを施す他の技術として、樹脂に、例えば、チタンブラック（特開昭63-81117号公報、特開平8-25806号公報）、コーディエライト及び／又は雲母（特開平4-267191号公報）、または水酸化アルミニウム（特開平5-25317号公報）などの無機化合物を配合する方法が知られている。しかし、これらの方法では、マーキングされた文字や図柄の白色度や品質が十分でなかったり、前記無機系化合物の配合により耐衝撃性の低下が起こるため、実用的ではない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、レーザー光線の照射により鮮明な白色マーキングを施すことのできる白色マーキング用樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、成形品の耐衝撃性を損なうことなく、優れた白色マーキングを形成可能な白色マーキング用樹脂組成物を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、レーザー光線の照射エネルギー強度が低くても、白色度の高いマーキングが可能な白色マーキング用樹脂組成物を提供することにある。本発明のさらに別の目的は、成形加工性に優れた白色マーキング用樹脂組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討した結果、特定の樹脂と特定の染料とを組み合わせた樹脂組成物から得られる成形品にレーザー光線を照射すると、極めて鮮明な白色マーキングが可能であることを見出し、本発明を完成した。

【0007】すなわち、本発明は、アクリル系樹脂A、スチレン系樹脂Bおよび黒色染料Cを含み、レーザー光線の照射により白色マーキングが可能な白色マーキング用樹脂組成物を提供する。前記樹脂Aと樹脂Bとの割合は、前者／後者（重量比）＝1／99～99／1程度であり、黒色染料Cの割合は、樹脂Aと樹脂Bの総量100重量部に対して0.01～3重量部程度である。樹脂Aと樹脂Bを構成する単量体のうち、アクリル系単

量体の占める割合が総計20～80重量％程度であってもよい。前記樹脂組成物は、さらに、例えば酸化チタンなどの白色染料Dを含んでいてもよい。白色染料Dの割合は、樹脂Aと樹脂Bの総量100重量部に対して、例えば0.01～10重量部程度である。樹脂Aとして、例えばポリメタクリル酸メチルなどを使用できる。樹脂Aの数平均分子量は、例えば50000～150000程度である。樹脂Bとして、例えばアクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体、またはアクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体とアクリロニトリル-スチレン共重合体との混合物などのゴム変性スチレン系樹脂などを使用できる。樹脂Bとして、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体、またはアクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体を用いる場合、樹脂B全体におけるアクリロニトリル単量体単位とスチレン単量体単位との構成比率は、例えば、前者／後者（重量比）＝15／85～28／72程度である。また、（a）樹脂Bを構成する重合体が均一系樹脂の場合においては前記重合体の数平均分子量、（b）樹脂Bを構成する重合体が連続相と分散相とで構成される不均一系樹脂の場合においては前記連続相を構成するマトリックス成分の数平均分子量は、例えば30000～100000程度である。黒色染料Cとして、例えば平均粒径が10～90nm程度のカーボンブラックなどを使用できる。なお、本明細書では、アクリル樹脂及びメタクリル樹脂を総称して「アクリル系樹脂」という。また、アクリル酸及びメタクリル酸を「（メタ）アクリル酸」、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルを「（メタ）アクリル酸エステル」と総称する場合がある。

【0008】

【発明の実施の形態】

【アクリル系樹脂A】アクリル系樹脂Aには、アクリル系単量体、例えば（メタ）アクリル酸及び（メタ）アクリル酸エステルから選択された少なくとも1種のモノマーを構成単量体として含むホモポリマーまたは共重合体が含まれる。アクリル系樹脂Aは、レーザー光線（例えば、波長1064nm）を照射した際に、発泡して、成形品表面に白色のマーキングを発現させる機能を有する。

【0009】（メタ）アクリル酸エステルには、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、およびこれらに対応するメタクリル酸エステルなどの（メタ）アクリル酸アルキル〔例えば、（メタ）アクリル酸C₁₋₁₀アルキル〕、好ましくは（メタ）アクリル酸C₁₋₆アルキル〔特に、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチルなどの（メタ）アクリル酸C₁₋₄アルキル〕などが含まれる。中でも、メタクリル酸メチルが好ましい。

【0010】前記共重合体は、アクリル系単量体以外のモノマーを構成単量体として含んでいてもよい。このようなモノマーとしては、アクリル系単量体と共重合可能なモノマーであればよく、例えば、酢酸ビニルなどのビニルエステル単量体、後述のスチレン系単量体、シアン化ビニル系単量体、無水マレイン酸およびイミド系単量体などが挙げられる。アクリル系樹脂Aは構成成分としてゴム成分を含んでいてもよい。ゴム成分としては、例えば、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、ポリイソプレン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、イソブチレン-イソプレン共重合体、エチレン-プロピレンゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、シリコンゴムなどが挙げられる。ゴム成分は、ブレンド法；グラフト共重合、ブロック共重合等の共重合などによりアクリル系樹脂A中に含有させることができる。

【0011】好ましいアクリル系樹脂Aには、ポリメタクリル酸メチル；メタクリル酸メチル-スチレン共重合体、メタクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン共重合体などのメタクリル酸メチルを構成単量体として含むポリマーなどが含まれる。中でも、白色マーキング性、機械的強度、コストおよびスチレン系樹脂Bとの相溶性のバランスの面から、ポリメタクリル酸メチルが特に望ましい。アクリル系樹脂Aは単独でまたは2種以上を組合せて使用できる。

【0012】アクリル系樹脂の数平均分子量は、例えば50000～150000程度、好ましくは60000～120000程度である。前記数平均分子量が50000未満では耐衝撃性が低下しやすく、またスチレン系樹脂との相溶性が不十分なため、樹脂組成物の強度低下やフローマークなどの外観不良を招きやすい。また、前記数平均分子量が150000を越えると、樹脂組成物の熔融粘度が高くなり過ぎ、成形性が低下しやすい。

【0013】〔スチレン系樹脂B〕スチレン系樹脂Bとしては、スチレン系単量体から選択された少なくとも1種のモノマーを構成単量体として含んでいればよく、ホモポリマー、共重合体のいずれであってもよい。スチレン系樹脂Bは、それ自体では白色マーキング性を発現させないが、アクリル系樹脂Aと組み合わせることにより、アクリル系樹脂A単独の場合と比較して、アクリル系樹脂Aの白色マーキング性の発現をより低エネルギーのレーザー光線で可能にするという顕著なマーキング促進効果を与える。また、アクリル系樹脂Aとの相溶性に優れ、高い耐衝撃性および優れた成形性を付与するという機能をも有する。

【0014】前記スチレン系単量体には、スチレン、アルキル置換スチレン（例えば、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレンなど）、ハロゲン置換スチレン（例えば、*o*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、*o*-ブロモスチレンなど）、 α 位にアルキル基が置換した α -アルキル置換スチレン（例えば、

α -メチルスチレン、 α -エチルスチレンなど）等が含まれる。これらの中でも、スチレンおよび α -メチルスチレンなどが好ましい。

【0015】スチレン系樹脂Bは前記スチレン系単量体以外のモノマーを構成単量体として含んでいてもよい。このようなモノマーとしては、スチレン系単量体と共重合可能なモノマー、例えば、シアン化ビニル系単量体、無水マレイン酸、イミド系単量体、および前記アクリル系単量体などが挙げられる。シアン化ビニル系単量体には、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが含まれる。イミド系単量体には、*N*-アルキルマレイミド（例えば、*N*-メチルマレイミド、*N*-エチルマレイミドなど）、*N*-シクロアルキルマレイミド（例えば、*N*-シクロヘキシルマレイミドなど）、*N*-アリールマレイミド〔例えば、*N*-フェニルマレイミド、*N*-(2-メチルフェニル)マレイミドなど〕等が含まれる。

【0016】また、スチレン系樹脂Bはゴム成分を含んでいてもよい。このようなゴム変性スチレン系樹脂を用いると、成形品の耐衝撃性を著しく向上できる。ゴム変性スチレン系樹脂には、ゴム成分をブレンド法によりスチレン系樹脂中に含有させたゴム強化スチレン系樹脂；ゴム成分を共重合によりスチレン系樹脂中に導入したグラフト共重合体およびブロック共重合体などが含まれる。ゴム成分としては、前記アクリル系樹脂Aの項で例示した成分を使用できる。ゴム変性スチレン系樹脂におけるゴム成分の含有量は、例えば5～70重量%、好ましくは10～50重量%、さらに好ましくは20～40重量%程度である。

【0017】好ましいスチレン系樹脂Bには、ポリスチレン；ポリ(α -メチルスチレン)；スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体(ABS樹脂)、 α -メチルスチレン変性ABS樹脂、イミド変性ABS樹脂などのゴム変性スチレン系樹脂；スチレン-アクリロニトリル共重合体(SAN)などが含まれる。これらの中でも、マーキングの白色度と耐衝撃性とのバランスの点から、スチレンを構成単量体として含むポリマー、特にスチレンを構成単量体として含み且つゴム成分を含むゴム変性スチレン系樹脂(ABS樹脂、変性ABS樹脂など)が望ましい。とりわけ、スチレン系樹脂Bとして、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、またはアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体とアクリロニトリル-スチレン共重合体との混合物が好ましい。この場合、樹脂B全体におけるアクリロニトリル単量体単位とスチレン単量体単位との構成比率は、例えば、前者/後者(重量比)=15/85～28/72、好ましくは17/83～26/74程度である。前記構成比率は、前者/後者(重量比)=15/85～25/75程度(例えば、18/82～24/76程度)である場合が多い。耐熱性の必要な用途には、 α -メチルスチレン変性ABS樹脂

脂やイミド変性ABS樹脂等の耐熱ABS樹脂が好適に使用できる。スチレン系樹脂Bは単独でまたは2種以上を組合せて使用できる。

【0018】スチレン系樹脂Bにおいて、(a)樹脂Bを構成する重合体が均一系樹脂の場合においては前記重合体の数平均分子量、(b)樹脂Bを構成する重合体が連続相と分散相とで構成される不均一系樹脂の場合においては前記連続相を構成するマトリックス成分の数平均分子量は、例えば、30000～100000程度、特に30000～80000程度、なかでも31000～50000程度であるのが好ましい。例えば、スチレン系樹脂Bとして、(i)アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体、または(ii)アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体とアクリロニトリル-スチレン共重合体との混合物を用いる場合、(a)アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体が均一系樹脂の場合には、前記アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体〔前記(ii)の場合には、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体またはアクリロニトリル-スチレン共重合体(好ましくは、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体及びアクリロニトリル-スチレン共重合体)〕の数平均分子量が前記範囲内であることが望ましく、(b)アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体がマトリックス成分(アクリロニトリル-スチレン共重合体)にゴム成分(ポリブタジエン)が分散した不均一系(二相系)樹脂である場合には、前記マトリックス成分〔前記(ii)の場合には、前記マトリックス成分又はアクリロニトリル-スチレン共重合体(好ましくは、前記マトリックス成分及びアクリロニトリル-スチレン共重合体)〕の数平均分子量が前記範囲内にあることが望ましい。

【0019】前記数平均分子量が30000未満では、樹脂組成物の耐衝撃性が低下しやすく、100000を越えると、樹脂組成物の熔融粘度が高くなり過ぎて、成形性が低下しやすくなると共に、アクリル系樹脂Aとの相溶性が不十分なため、強度低下やフローマークなどの外観不良をきたしやすいく。また、樹脂Aの数平均分子量と樹脂Bの数平均分子量の差を小さくすることにより、樹脂Aと樹脂Bとの相溶性が著しく増大し、樹脂組成物の強度を向上できると共に、フローマークなどの外観不良の発生を抑制できる。樹脂Aの数平均分子量 M_n

(A)と樹脂Bの数平均分子量 M_n (B)との差 ΔM_n ($=|M_n(A) - M_n(B)|$)は、例えば8000以下、好ましくは7000以下、さらに好ましくは6800以下(特に、6500以下)である。

【0020】アクリル系樹脂Aとスチレン系樹脂Bとの割合は、例えば、A/B(重量比)=1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、さらに好ましくは20/80～80/20(例えば、30/70～70/30)程度であり、特に40/60～60/40程

度である場合が多い。また、マーキングの白色度、機械的強度特性(特に、耐衝撃性)および成形性のバランスの点から、アクリル系樹脂Aとスチレン系樹脂Bを構成する単量体のうち、アクリル系単量体、特に(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸エステルの占める割合が、総計20～80重量%、特に30～70重量%程度であるのが好ましい。

【0021】〔黒色染料C〕黒色染料Cとしては、有機または無機の黒色系の染料または顔料を使用できる。黒色染料Cは、レーザー光線(例えば、波長1064nm)を吸収し、熱エネルギーに変換して、樹脂を発泡またはクレージングさせ、白色マーキングを発現させる作用をする。

【0022】黒色染料Cとして、例えば、カーボンブラック(アセチレンブラック、ランプブラック、サーマルブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラックなど)、チタンブラック、黒色酸化鉄などが例示される。中でも、分散性、発色性、コストの面からカーボンブラックが特に望ましい。黒色染料Cは単独でまたは2種以上混合して使用できる。黒色染料Cの平均粒径は、例えば10nm～3 μ m(好ましくは10nm～1 μ m)程度の広い範囲から選択できる。黒色染料Cがカーボンブラックの場合には、平均粒径は、製法の如何にかかわらず、例えば10～90nm、好ましくは14～90nm(例えば、16～80nm)、さらに好ましくは17～50nm(特に、17～40nm)程度である。黒色染料の粒径が小さすぎると、マーキングに要するエネルギーを多く必要とし、逆に大きすぎると機械的強度等の物性低下を引き起こしやすい。

【0023】黒色染料Cの使用量は、ポリマーAとポリマーBの総量100重量部に対して、例えば0.01～3重量部、好ましくは0.02～2重量部、さらに好ましくは0.05～1重量部程度である。黒色染料Cの量が少なすぎると、レーザー光線の熱への変換効率が低下して、マーキングが薄くなりやすく、逆に多すぎると、熱を過度に吸収してマーキングされた文字や図柄が暗くなる場合がある。

【0024】〔白色染料D〕白色染料Dは白色系の染料または顔料であれば特に限定されず、有機または無機のいずれであってもよい。白色染料Dが、レーザー光線(例えば、波長1064nm)を散乱させ、前記黒色染料Cによるレーザー光線の吸収効率及び熱への変換効率を著しく高めるためか、黒色染料Cと白色染料Dとを組み合わせると、白色度の非常に高い白色マーキングが得られる。また、レーザー光線の照射エネルギー強度を低減できる。

【0025】白色染料Dとしては、例えば、炭酸カルシウム、酸化チタン(チタン白)、酸化亜鉛、硫化亜鉛、リトポンなどが挙げられる。これらの中でも、安価であるとともに、隠ぺい力、分散性に優れ、極めて鮮明

な白色マーキングを可能とする酸化チタンが特に望ましい。白色染料Dは単独または2種以上混合して使用できる。白色染料Dの平均粒径は、例えば0.01～3 μ m、好ましくは0.01～1 μ m程度である。白色染料Dの配合量は、アクリル系樹脂Aとスチレン系樹脂Bの総量100重量部に対して、例えば0.01～10重量部、好ましくは0.05～5重量部、さらに好ましくは0.1～3重量部（特に、0.1～1重量部）程度である。白色染料Dの量が少なすぎると、レーザー光線の散乱効果が乏しくなり、逆に多すぎると、機械物性の低下を招く場合がある。また、黒色染料Cと白色染料Dとの総量は、前記樹脂A及び樹脂Bの総量100重量部に対して、例えば0.05～10重量部、好ましくは0.1～5重量部（例えば、0.15～2重量部）、さらに好ましくは0.2～1.5重量部（特に、0.3～1.2重量部）程度であり、0.4～1.0重量部程度である場合が多い。染料CおよびDの総量を前記範囲に設定すると、マーキングの白色度と機械的強度とのバランスが極めて良好となり、機械的強度を高いレベルで保持しつつ鮮明な白色マーキングを得ることができる。また、白色染料Dと黒色染料Cとの比D/C（重量比）は、例えば0.05～50、好ましくは0.1～5、さらに好ましくは0.2～10程度である。

【0026】本発明の樹脂組成物は、必要に応じて、前記アクリル系樹脂A及びスチレン系樹脂B以外の樹脂成分（例えば、ポリアミド、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシド、ポリアセタール、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、ポリウレタン、不飽和ポリエステルなど）、相溶化剤、染料C及びD以外の染料、難燃剤、充填剤（ガラス繊維、炭素繊維、金属フィラーなど）、安定剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤など）、滑剤、分散剤、発泡剤、抗菌剤などを含んでもよい。例えば、樹脂組成物に染料CおよびD以外の染料を加えて、所望の色彩に調色でき、また、難燃剤や充填剤を添加することにより高機能化（難燃化、ガラス強化など）を図ることができる。

【0027】前記樹脂組成物は、前記各成分を、例えば、押出機、ニーダー、ミキサー、ロールなどを用いた慣用の混合方法で混合する（例えば、熔融混練する）ことにより調製できる。本発明の樹脂組成物を、例えば、押出成形、射出成形、圧縮成形などの慣用の成形法に供することにより各種成形品を製造できる。そして、これらの成形品にレーザー光線を照射することにより、表面に白色のマーキングを施すことができる。レーザー光線を照射する装置としては、例えば、YAGレーザー（例えば、波長1064nm）、CO₂レーザー、Arレーザー、エキシマレーザーなどの慣用のレーザーを使用できるが、YAGレーザーを用いる場合が多い。

【0028】本発明の樹脂組成物は、特定の樹脂と特定の染料とを組み合わせるので、白色マーキング性、耐衝撃性及び成形加工性に優れる。また、塗料を用いることなく、レーザー光線により容易に文字等を形成できるので、リサイクルが可能で、しかも安価である。そのため、コンピュータやワードプロセッサのキーボード等のOA機器、自動車部品（ボタン部品など）、家庭用品、建築材料など、表面に文字や図柄を印刷して使用される広範囲の成形品を得る上で有用である。

【0029】

【発明の効果】本発明の白色マーキング用樹脂組成物によれば、レーザー光線の照射により鮮明な白色マーキングが可能である。また、成形品の耐衝撃性を損なうことなく、優れた白色マーキングを形成することができ、成形加工性にも優れる。さらに、白色染料を含む樹脂組成物では、レーザー光線の照射エネルギー強度が低くても、極めて鮮明な白色度の高いマーキングが得られる。

【0030】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。しかし、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0031】〔レーザーマーキングの条件及び評価方法〕各実施例または比較例に記載の各成分をブレンドし、押出成形によりペレットを作製した後、このペレットから射出成形により厚さ3mmのプレートを作製し、この表面にレーザー光線を照射して白色マーキング性を調べた。レーザーとして波長1064nmのレーザー光線を発するNd:YAGレーザーを使用した。

【0032】照射条件としては、アバチャーを2mmに固定し、光源電流値（LC）、QS振動数（QS）およびスピード（SP）を下記の範囲で変化させ、最も白くマーキングされる条件で評価した。

光源電流値（LC）：10～20A

QS振動数（QS）：1～30kHz

スピード（SP）：100～1500mm/秒

マーキングの白さ（白色度）は、目視により下記の基準で判定した。

マーキングの白さ	評価
際立って白い	…4
鮮明に白い	…3
ほぼ白い	…2
白いがかなり暗さが残る	…1
全く白くない	…0。

【0033】〔衝撃強度の評価方法〕前記の方法に準じ、各成分をブレンドしペレット化した後、射出成形により厚さ6.4mmの試験片を作製し、アイゾット衝撃強度を測定した。評価は下記の基準で行った。

アイゾット衝撃強度 (J/m)	評価
<50	…1
50～100	…2
100～150	…3
150～200	…4
>200	…5。

【0034】〔試験の総合評価〕

総合評価＝（マーキングの白さの評価点）×（アイゾット衝撃強度の評価点）

とした。

【0035】〔実施例、比較例に使用した配合成分〕

・PMMA：市販のポリメチルメタクリレートを使用；
数平均分子量 95,000（GPCにより測定）

・ABS樹脂：公知の乳化重合法により調製；ポリブタジエン（ゴム成分：分散相）含量：30重量％；マトリックス（連続相）中のアクリロニトリル／スチレン比＝

25／75（重量比）；

マトリックスの数平均分子量：32,000

・SAN樹脂：公知の塊状重合法により調製；アクリロニトリル／スチレン比＝23／77（重量比）；

数平均分子量：38,000

・カーボンブラック：市販品を使用（平均粒径に応じ下記のものを使用した）

CB-1：20nm

CB-2：68nm

CB-3：14nm

・酸化チタン：白色顔料として市販品を使用

実施例1～6、比較例1～3

表1に示す各成分で構成される樹脂組成物を調製し、上記の方法により評価した。結果を表1に示す。

【0036】

【表1】

表1

	実 施 例						比 較 例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
PMMA	50	50	50	50	30	70	50		100
ABS	50	50	50	30	30	30	50	100	
SAN				20	40				
CB-1	0.5			0.5	0.5	0.5		0.5	0.5
CB-2		0.5							
CB-3			0.5						
酸化チタン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		0.2	0.2
マーキングの白さ	4	4	3	3	3	4	0	0	4
アイゾット衝撃強度	4	3	4	2	2	2	4	5	1
総合評価	16	12	12	6	6	8	0	0	4

実施例1は、PMMAを50重量部、ABS樹脂を50重量部、粒径20nmのカーボンブラックを0.5重量部、酸化チタンを0.2重量部配合した樹脂組成物である。LC＝13.5A、SP＝400mm/秒、QS＝8kHzの条件で、非常に良好な白いマーキングが実現した。実施例2は、実施例1においてカーボンブラックの粒径を68nmに変えたものである。若干の衝撃強度の低下が認められたものの、実施例1と同じ白さのマーキングが得られた。実施例3は、実施例1においてカーボンブラックの粒径を14nmに変えたものである。実施例1と比べ若干ではあるが、マーキングの白色度が僅かに低下したが、実用的には問題のない白さであった。実施例4は、実施例1においてABS樹脂の一部をSAN樹脂に置き換えた組成物である（樹脂全体に占めるゴム成分の量が40％低減）。アイゾット衝撃強度およびマーキングの白色度が若干低下したが、実用的に問題はない。

【0037】実施例5は、実施例4の組成物からさらに

PMMAの配合量を低減したものである。マーキングの白色度は実施例4と同じであった。実施例6は、実施例1においてPMMAとABSとの比を70／30に変更したものである。アイゾット衝撃強度は実施例1と比べて若干低いものの、マーキングの白色度は非常に優れていた。比較例1は、PMMA50重量部、ABS樹脂50重量部を配合した樹脂組成物である。この組成物にレーザー光線を照射したところ、マーキングは不可能であった。比較例2は、ABS樹脂に実施例1と同じ顔料を組み合わせた樹脂組成物である。この組成物では、マーキングは可能であるものの、茶色に、または黒く焼けてしまい、いかなるレーザーの照射条件下においても白色マーキングは達成不可能であった。

【0038】比較例3は、PMMAに実施例1と同じ顔料を組み合わせた樹脂組成物である。この組成物では、白色度の高いマーキングはされたものの、衝撃強度が低く、キーボードのキーキャップ等の用途には明らかに不向きである。

【0039】実施例7～10、比較例4

表2に示す各成分で構成される樹脂組成物を調製し、上記の方法により評価した。結果を表2に示す。

【0040】

【表2】

	表2				
	実 施 例				比較例
	7	8	9	10	4
PMMA	50	50	50	50	50
ABS	50	50	50	50	50
CB-1	0.1	0.1	0.3	0.5	
酸化チタン		0.5	1.5	2.5	0.2
マーキングの白さ	2	4	3	2	0
アイソット衝撃強度	4	4	3	3	4
総合評価	8	16	9	6	0

実施例7は、実施例1と同じポリマーの配合で、カーボンブラックを0.1重量部添加したものである。LC=14.0A、SP=400mm/秒、QS=8kHzで、良好な白いマーキングを実現した。

【0041】実施例8は、実施例7に酸化チタンを0.5重量部添加したものであるが、実施例7よりも優れた白色マーキング性を示した。

【0042】実施例9および実施例10は、実施例8において、染顔料（カーボンブラック及び酸化チタン）の濃度をそれぞれ3倍および5倍にしたものである。濃度の増大に従って、マーキングの白さは低下していくものの、衝撃強度が高く、用途によっては実用可能である。比較例4は、実施例1の樹脂組成物からカーボンブラックを省いたものである。マーキングは可能であったものの、低いLCでは発泡せず、高いLCでは樹脂が焼けてしまい、結果として白色マーキングは不可能であった。